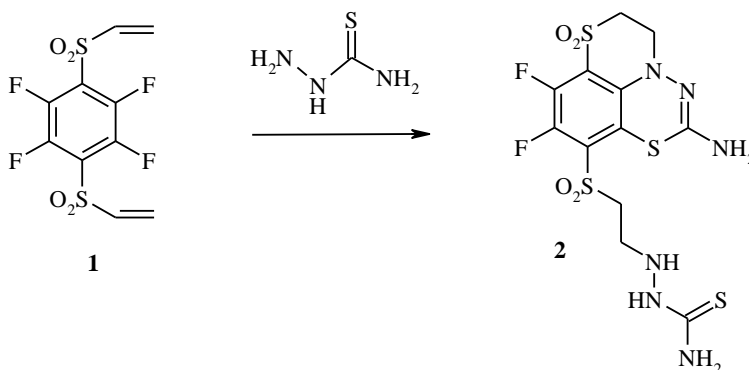


НЕОЖИДАННАЯ РЕАКЦИЯ ТИОСЕМИКАРБАЗИДА С 3,6-БИС(ВИНИЛСУЛЬФОНИЛ)-1,2,4,5-ТЕТРАФТОРБЕНЗОЛОМ

Ключевые слова: 3,6-бис(винилсульфонил)-1,2,4,5-тетрафторбензол, тиосемикарба-зид, нуклеофильное присоединение и нуклеофильное внутримолекулярное замещение.

Обнаружено неожиданное направление реакции тиосемикарбазида с 3,6-бис(винилсульфонил)-1,2,4,5-тетрафторбензолом (**1**), приводящее к образованию фторированного производного конденсированного азот-, серо-содержащего гетероциклического соединения – 2-амино-8,9-дифтор-10-(2-тио-семикарбазидоэтилсульфонил)-5,6-дигидробензо[*h,i*]-1,4-тиазино[4,3-*d*]-1,3,4-тиадиазин-7,7-диоксида (**2**).



Соединение **2** получается в результате нуклеофильного присоединения тиосемикарбазида к активированным винильным группам сульфона **1** и последующих внутримолекулярных замещений атомов фтора бензольного кольца в *o*-положении с участием группы NH и *m*-положении с участием второго нуклеофильного центра тиосемикарбазида – атома серы. Примеры одновременного участия группы NH₂ аминов в реакциях нуклеофильного присоединения и замещения описаны нами ранее [1, 2].

Реакция идет при четырехкратном молярном избытке тиосемикарбазида в ДМФА при 70 °С.

Строение соединения **2** доказано методами ИК и ЯМР (¹H, ¹³C, ¹⁹F и ¹⁵N) спектроскопии. Спектры ЯМР ¹H, ¹³C, ¹⁹F и ¹⁵N записаны на приборе Bruker DPX 400. Рабочие частоты: ¹H 400.13, ¹³C 100.61, ¹⁹F 376.50 и ¹⁵N 40.54 МГц. Спектр ЯМР ¹⁵N, полученный по методике DEPT с КССВ ¹⁵N–H 90 Гц, содержит только химические сдвиги атомов азота, непосредственно связанных с протонами.

2-Амино-8,9-дифтор-10-(2-тиосемикарбазидоэтилсульфонил)-5,6-дигидробензо[*h,i*]-1,4-тиазино[4,3-*d*]-1,3,4-тиадиазин-7,7-диоксид (2). Выход 54%. Т. пл. 235 °С (с разл.). ИК спектр, ν, см⁻¹: 1134 и 1326 (SO₂), 3314 (NH), 3454 (NH₂). Спектр ЯМР ¹H (ДМФА-*d*₇), δ, м. д.: 3.38 (2H, м, CH₂SO₂); 3.85 [2H, м, CH₂SO₂ (цикл.)]; 3.89 (2H, м, CH₂N); 4.15 [2H, м, CH₂N (цикл.)]; 5.40 (1H, с, уш, CH₂NH); 6.77 (2H, с, уш, NH₂C=N); 7.81, 7.50 (2H, с, уш, NH₂C=S); 8.85 (1H, с, NHC=S). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д. (*J*, Гц): 43.84 (CH₂NH); 47.75 [CH₂N (цикл.)]; 49.38 [CH₂SO₂ (цикл.)]; 53.05 (CH₂SO₂); 119.90 (C₍₄₎, Ar, д, ²J_{C,F-8} = 12.93); 122.23 (C₍₆₎, Ar); 128.45 (C₍₁₎, д, ²J_{C(1),F-9} = 10.78); 138.87 (C₍₅₎, Ar); 143.51 (C₍₂₎, д, д, ¹J_{C(2),F-9} = 260; ²J_{C(2),F-8} = 17.7); 146.74 (C₍₃₎, д, д, ¹J_{C(3),F-8} = 256, ²J_{C(3),F-9} = 16); 148.62 (C=N); 181.33 (C=S). Спектр ЯМР ¹⁹F, δ, м. д. (*J*, Гц): –138.63 (1F, д, ³J_{F-8,F-9} = 23.5, F-9); –142.75 (1F, д, ³J_{F-8,F-9} = 23.5, F-8). Спектр ЯМР ¹⁵N (внутренний стандарт MeNO₂), δ, м. д.: –308.8 (NH₂C=N); 307.44 [NHNHC(S)]; 276.33 (NH₂C=S); –243.78 (NHC=S). Найдено, %: C 29.89; H 3.12; F 8.52; N 17.08; S 27.13. C₁₂H₁₄F₂N₆O₄S₄. Вычислено, %: C 30.50; H 2.99; F 8.04; N 17.78; S 27.14.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 02-03-32844).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. С. В. Амосова, В. И. Гостевская, Г. М. Гаврилова, В. Н. Нестеров, Ю. Т. Стручков, *Изв. АН, Сер. хим.*, 430 (1996).
2. С. В. Амосова, В. И. Гостевская, Г. М. Гаврилова, В. Н. Нестеров, Ю. Т. Стручков, Л. Н. Ильичева, *ХГС*, 1195 (1996).

**С. В. Амосова, Г. М. Гаврилова, В. Г. Черкашина,
А. И. Албанов**

*Иркутский институт химии
им. А. Е. Фаворского СО РАН,
Иркутск 664033
e-mail: amosova@irioch.irk.ru*

Поступило в редакцию 27.12.2003

ХГС. – 2004. – № 9. – С. 1410
